

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 798 315 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
01.10.1997 Patentblatt 1997/40

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08F 10/00**, **C08F 4/642**,  
**C08F 4/643**

(21) Anmeldenummer: 96104295.9

(22) Anmeldetag: 19.03.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FI FR GB IT NL SE**

(71) Anmelder: **Witco GmbH**  
**59192 Bergkamen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Rieger, Rainer, Dr.**  
**44534 Lünen (DE)**

- **Volland, Hans-Günter**  
**59425 Unna (DE)**
- **Uzick, Wolfram, Dr.**  
**59239 Schwerte (DE)**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Verfahren zur Herstellung von hochaktiven, stabilen Metallocen-Katalysatorsystemen und gemäss diesem Verfahren hergestellte Formulierungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von homogenen, hochaktiven, stabilen Formulierungen, bestehend im wesentlichen aus einer oder mehreren metallorganischen Katalysatorkomponenten in Paraffinen, sowie gemäß diesem Verfahren hergestellte Formulierungen.

0 798 315 A1

## Beschreibung

Metallocen-Katalysatorsysteme gewinnen zunehmend an Bedeutung als neue Generation von Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen ("Single Site Catalysts"). Diese neuen Katalysatoren bestehen im wesentlichen, wie bereits aus der klassischen Ziegler-Natta-Katalyse bekannt, aus einer Übergangsmetallverbindung als Katalysator sowie einer Co-Katalysator-Komponente, beispielsweise einem Alkylaluminoxan, insbesondere Methylaluminoxan. Als Übergangsmetallverbindung werden bevorzugt Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylderivate der Gruppe IVa des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Solche Systeme besitzen im Gegensatz zu konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren neben einer hohen Aktivität und Produktivität nicht nur die Fähigkeit zur gezielten Steuerung der Produkteigenschaften in Abhängigkeit von den eingesetzten Komponenten und den Reaktionsbedingungen, sondern eröffnen darüberhinaus den Zugang zu bislang unbekannten Polymerstrukturen mit vielversprechenden Eigenschaften im Hinblick auf technische Anwendungen.

In der Literatur ist eine Vielzahl von Publikationen erschienen, die die Herstellung spezieller Polyolefine mit solchen Katalysatorsystemen zum Gegenstand haben. Nachteilig in fast allen Fällen ist jedoch die Tatsache, daß zur Erzielung akzeptabler Produktivitäten ein hoher Überschuß an Alkylaluminoxanen, bezogen auf die Übergangsmetallkomponente, erforderlich ist (üblicherweise beträgt das Verhältnis Aluminium in Form des Alkylaluminoxans zu Übergangsmetall ca. 1000 : 1). Durch den hohen Preis der Alkylaluminoxane einerseits und durch in manchen Fällen erforderliche zusätzliche Polymer-Aufarbeitungsschritte ("deashing steps") andererseits wäre eine Polymerproduktion in technischem Maßstab auf Basis solcher Katalysatorsysteme vielfach unwirtschaftlich. Hinzu kommt, daß das für die Formulierung von Alkylaluminoxanen, insbesondere Methylaluminoxan, vielfach verwendete Lösungsmittel Toluol aus Gründen der Lagerstabilität hochkonzentrierter Formulierungen (starke Tendenz zur Gelbildung der Aluminoxanlösungen) sowie im Hinblick auf den Anwendungsbereich der letztendlich resultierenden Polyolefine aus toxikologischen Gründen zunehmend unerwünscht ist.

Bei diesen Katalysatorsystemen oder deren Formulierungen handelt es sich um sehr empfindliche Substanzen, die innerhalb weniger Stunden oder Tage Einbußen an Polymerisationsaktivität erleiden.

Durch den hohen Preis dieser modernen Katalysatorsysteme sind solche Aktivitätseinbußen nicht hinnehmbar. Aus wirtschaftlichen Gründen bestand daher ein Bedarf an Katalysatoren bzw. Katalysatorsystemen, welche nach der Herstellung über einen längeren Zeitraum hochaktiv verbleiben oder sogar an Aktivität gewinnen.

Gemäß WO 93/23439 soll die Stabilität von Metallocen-Katalysatorsystemen durch umfangreiche Variation der Darstellungsbedingungen, insbesondere Temperaturbehandlung, erreicht werden.

Diese Verfahrensweise ist einerseits aufwendig, andererseits wegen der Empfindlichkeit der Systeme nicht allgemein anwendbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, diese Nachteile zu überwinden und homogene Formulierungen von metallocenbasierten Katalysatorsystemen zu entwickeln, welche über einen langen Zeitraum ihre hohe Polymerisationsaktivität zumindest beibehalten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die Polymerisationsaktivität von Metallocenkatalysatorsystemen in Form von Paraffin enthaltenden flüssigen oder festen Formulierungen dauerhaft stabilisieren läßt. Die Definition Formulierung umfaßt daher Katalysatorsysteme in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) von bei Raumtemperatur ölig oder wachsartiger Konsistenz, in denen die Komponenten mittels geeigneter Mischeinrichtungen gelöst, suspendiert oder dispergiert werden.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung homogener Mischungen, bestehend im wesentlichen aus mindestens einem Metallocen, mindestens einem Co-Katalysator und Formulierungsmedien, wobei die Darstellung der Katalysatorsysteme, bestehend aus Metallocen- und Co-Katalysatorkomponente,

- A) nach an sich bekannten Verfahren direkt im verwendeten Kohlenwasserstoff erfolgt oder
- B) die isolierten metallocenbasierten Katalysatorkomponenten im verwendeten Kohlenwasserstoff suspendiert bzw. dispergiert oder gelöst werden oder
- C) die nach bekannten Verfahren hergestellte Lösung der metallocenbasierten Katalysatorkomponente in niedrigsiedendem Lösungsmittel in erster Stufe in den erfindungsgemäß mitverwendeten Kohlenwasserstoffen eingebracht wird und in zweiter Stufe das niedrigsiedende Lösungsmittel entfernt wird, gegebenenfalls unter Mitverwendung von
- D) üblichen anorganischen oder organischen Trägermaterialien, Hilfsstoffen und/oder Additiven sowie Zusatzstoffen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formulierungen.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind durch die Ansprüche gekennzeichnet.

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Formulierungsmedien sind alle natürlichen oder synthetischen handelsüblichen, langkettigen, gegebenenfalls verzweigten flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten über 150 °C, vorzugsweise über 200 °C, und Viskositäten von mindestens 1 Pa · s bei 25 °C.

Zu diesen Verbindungen gehören die Produktgruppen der sogenannten Weißöle, z. B. Witco White Mineral Oil Parol (Warenzeichen der Witco Polymers + Resins B. V., Niederlande), Vaseline sowie paraffinische Wachse z. B. Terhell, (Fa. Schumann).

Der mitverwendete Kohlenwasserstoff ist unabhängig von der metallorganischen Verbindung und richtet sich in erster Linie nach den Anforderungen der Praxis hinsichtlich der späteren Verwendung.

Als erfindungsgemäß mitverwendete Co-Katalysatoren werden Verbindungen der Elemente der Gruppen II A, III A, IV A des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise aluminiumorganische, bororganische oder magnesiumorganische Substanzen allein oder in Mischungen oder als Komplexsalz eingesetzt wie beispielsweise  $R^1R^2R^3Al$ ,  $R^1R^2R^3B$ ,  $R^1R^2Mg$ , worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , gegebenenfalls unabhängig voneinander oder Heteroatome sind, z. B.: Tributylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Isobutylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiumjodid, Diisobutylaluminiumhydrid, Diethylaluminiummethoxid, Isoprenylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumoxan, Methylaluminiumsesquichlorid, Tetraisobutylaluminiumoxan, Trimethylaluminium, und/oder Triethylaluminium vorzugsweise in Mischungen mit mindestens einer der genannten Verbindungen Diethylaluminiumhydrid, Hexaisobutyltetraaluminiumoxan, Diethyl(dimethylethylsilanolato)-aluminium, Diethyl(ethylmethylsilanolato)-aluminium, Diisobutyl(methylsilanolato)-aluminium, Tridodecylaluminium, Tripropylaluminium, Dipropylaluminiumchlorid, Dibutylmagnesium, Butylethylmagnesium, Butyloctylmagnesium, Butyloctylmagnesiummethoxid, Ethylaluminiumpropoxychlorid, Triethylbor, Tris[pentafluorophenyl]boran und dessen Salze.

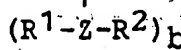
Als Katalysatorkomponente können Metallocenverbindungen wie in EP-A-0 480 390, EP-A-0 413 326, EP-A-0 530 908, EP-A-0 344 887, EP-A-0 420 436, EP-A-0 416 815, EP-A-0 520 732 beschrieben mitverwendet werden.

Dies sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



worin

- Cp = ein Cyclopentadienyl-, ein Indenyl-, ein Fluorenylrest  
 R, R' = gleich oder verschieden Alkyl-, Phosphin-, Amin-, Alkylether- oder Aryl-ethergruppen mit  $0 \leq a \leq 4$ ,  $0 \leq a' \leq 4$   
 Cp' = eine der Gruppen Cp oder  
 Cp' = -NR''- mit R'' = Alkyl- oder Arylrest mit  $a = 1$  und  
 Q = eine ein- oder mehrgliedrige Brücke



zwischen Cp und Cp' ist, worin  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe und Z Kohlenstoff, Silizium oder Germanium bedeutet mit  $b = 0, 1, 2$  oder 3

M = ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 6 (IUPAC Notation), insbesondere Zr, Hf ist

X = Halogen, insbesondere Cl, Br ist und

n = der Oxidationszahl von M, vermindert um 2, entspricht.

Als verbrückte Liganden -  $Q(CpRa)(Cp'R'a)$  in der allgemeinen Formel (1) - können insbesondere nachfolgende Verbindungen mitverwendet werden:

Dimethylsilyl-bis(1-inden), Dimethylsilyl-bis(1-cyclopentadien), 2,2-Propyl-bis(1-inden), 2,2-Propyl-bis(trimethylcyclopentadien), 2,2-Propyl-bis(5-dimethylamino-1-inden), 2,2-Propyl-bis(6-dipropylamino-1-inden), 2,2-Propyl-bis(4,7-bis(dimethylamino-1-inden), 2,2-Propyl-bis(5-diphenylphosphino-1-inden), 2,2-Propyl-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-inden), 2,2-Propyl-bis(4-methyl-1-inden), 2,2-Propyl-bis(5-methyl-1-inden), 2,2-Propyl-bis(6-methyl-1-inden), 2,2-Propyl-bis(7-methyl-1-inden), 2,2-Propyl-bis(5-methoxy-1-inden), 2,2-Propyl-bis(4,7-dimethoxy-1-inden), 2,2-Propyl-bis(2,3-dimethyl-1-inden), 2,2-Propyl-bis(4,7-dimethyl-1-inden), 2,2-Propyl-bis(1-cyclopentadien), 2,2-Propyl-bis(1-inden), Diphenylmethyl-bis(1-inden), Diphenylmethyl-bis(1-cyclopentadien), Diphenylmethyl-bis(1-inden), Diphenylsilyl-bis(1-inden), Diphenylsilyl-bis(1-cyclopentadien), Diphenylsilyl-bis(1-inden), Ethylen-bis(1-inden), Ethylen-bis(trimethylcyclopentadien), Ethylen-bis(5-dimethylamino-1-inden), Ethylen-bis(6-dipropylamino-1-inden).

inden), Ethylen-bis(4,7-bis(dimethylamino)-1-inden), Ethylen-bis(5-diphenylphosphino-1-inden), Ethylen-bis(4,5,6,7-tetra-hydro-1-inden), Ethylen-bis(6-methyl-1-inden), Ethylen-bis(7-methyl-1-inden), Ethylen-bis(5-methoxy-1-inden), Ethylen-bis(4,7-dimethoxy-1-inden), Ethylen-bis(2,3-dimethyl-1-inden), Ethylen-bis(4,7-dimethyl-1-inden), Ethylen-bis(9-fluoren), Ethylen-bis(1-cyclopentadien), Ethylen-bis(1-inden). Als unverbrückte Ligan-  
 5 den (Formel (1) mit  $b = 0$ ) können vorzugsweise folgende Verbindungen mitverwendet werden: Cyclopentadien, Fluoren, Inden sowie deren mono- oder mehrfach alkylierten Derivate, wobei der Alkylrest 1 - 10 C-Atome aufweisen kann. Erfindungsgemäß werden bevorzugt [Bis(cyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(methylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(n-propylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(iso-butylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(cyclopentylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(benzylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(octadecylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(n-butylcyclopentadienyl)]titaniumdichlorid, [Bis(n-butylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(n-butylcyclopentadienyl)]hafniumdichlorid, [Bis(indenyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(indenyl)]zirkoniumdimethyl, [Bis(tetrahydro-indenyl)]zirkoniumdichlorid, [1,2-Ethylen-bis(indenyl)]zirkoniumdichlorid, [1,2-Ethylen-bis-(indenyl)]hafniumdichlorid, [1,2-Ethylen-bis-(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, [Dimethylsilyl-bis(1H-inden-1-yl)]zirkoniumdichlorid, [Dimethylsilyl-bis(1H-inden-1-yl)]hafniumdichlorid.

Als erfindungsgemäß mitverwendbare anorganische Trägermaterialien werden poröse Oxide eines oder mehrerer der Elemente der Gruppen IIA, IIIA oder IVA des Periodensystems der Elemente wie  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$ , vorzugsweise Alumosilicate (Zeolithe)  $Al_2O_3$  und  $MgO$  und insbesondere  $SiO_2$ , eingesetzt (DE 44 09 249).

Als erfindungsgemäß mitverwendbare organische Trägermaterialien beispielsweise kommen poröse, teilweise  
 20 polymere Verbindungen wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Zuckerderivate (Stärke, Amylose, Cyclodextrine) in Betracht.

Zur Darstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren bestehen grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten, z. B.:

25 M1) Darstellung der metallocenbasierten Katalysatorsysteme in dem erfindungsgemäßen Dispergier-/Suspendiermedium oder Lösungsmittel (Paraffin)

M2) Lösen, Suspendieren oder Dispergieren von isolierten metallocenbasierten Katalysatorkomponenten in dem erfindungsgemäßen Dispergier-/Suspendiermedium oder Lösungsmittel (Paraffin)

30 M3) Vermischen von nichtaromatischen Lösungs- oder Dispergiermitteln mit Lösungen der metallocenbasierten Katalysatorkomponenten und nachfolgender destillativer Abtrennung des Lösungsmittels unter Zurückbleiben der erfindungsgemäßen Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen.

35 Zur Darstellung der Formulierungen können die Katalysatorkomponenten in reiner als auch in geträgerter Form auf einem geeigneten Trägermaterial eingesetzt werden. Werden die Katalysatorkomponenten in reiner Form eingesetzt, können das Trägermaterial sowie Hilfsstoffe, Additive und Zusatzstoffe zu einem beliebigen Zeitpunkt der Verfahrensmöglichkeiten M1) - M3) zugesetzt werden.

40 Die folgenden Beispiele illustrieren die Synthese der beanspruchten Metallocen-Katalysatorsysteme sowie die Abprüfung in der Polymerisation.

#### Synthesebeispiele:

##### Beispiel 1

45 Methylaluminoxan in Witco Parol® (Warenzeichen der Witco Niederlande)

In einem mit Thermometer und randgängigem Rührer versehenen 1 L Kolben wurden unter Stickstoffschutzgasatmosphäre 402 g toluenische MAO-Lösung (Al ges. 13,2 %; Al als TMA 3,19 %) und 219 g Witco Parol® vorgelegt. In  
 50 einem Ölbad wurde der Kolbeninhalt auf maximal 32 °C erwärmt und Vakuum angelegt. Das abdestillierte Toluol wurde in einer Tiefkühlfalle kondensiert. Mit abnehmenden Toluengehalt der Suspension konnte das Vakuum verstärkt werden. Toluol-Reste wurden während 3 h bei <1 mbar abdestilliert.

Man erhielt eine viskose und milchig trübe Suspension. Die Suspension war weder pyrophor noch selbstentzündlich; mit Wasser erfolgte leichte Gasentwicklung.

55

Al gesamt:	13,4 %
Al als TMA:	1,5 %

Beispiel 2 /**Methylaluminoxan in Witco Petroleum Jelly Snowwhite MD<sup>®</sup> (Vaseline, Witco Niederlande)**

5 Unter Stickstoffschutzgasatmosphäre wurden in einem mit einem Rührer versehenen 500 ml Schlenk-Rohr 130,1 g toluenische MAO-Lösung (Al ges. 13,2 %, Al als TMA 3,19 %) und 85,1 g White Petroleum Jelly Snowwhite MD<sup>®</sup> vorgelegt. Nach Erwärmen auf 55 - 60 °C in einem Ölbad wurde das Gemisch homogen. Im Vakuum wurde das Toluol abdestilliert und in einer Tiefkühlfalle kondensiert. Das Vakuum wurde kontinuierlich auf unter 1 mbar gesteigert und die Badtemperatur bei maximal 65 °C gehalten. Nach vollständigem Entfernen des Toluol wurde eine farblose, homo-

10 gene wachsartige Masse erhalten, die ab ca. 60 °C fließfähig war.

Die Suspension war weder pyrophor noch selbstentzündlich; mit Wasser erfolgte leichte Gasentwicklung.

Al gesamt:	12,0 %
Al als TMA:	1,9 %

15

20 Beispiel 3**Methylaluminoxan in paraffinischem Wachs**

33,5 g Methylaluminoxan (Feststoff) und 16,8 g Paraffin (Terhell 5605<sup>®</sup>, Fa. Schumann) wurden unter Stickstoff in einem Rundkolben mit randgängigem Rührer erwärmt. Bei einer Badtemperatur von 65 - 70 °C erhielt man eine trübe Schmelze. Man ließ die Schmelze unter Rühren erstarren und löste die Schmelze dann von der Kolbenwandung ab. Nach Abkühlen unter äußerer Kühlung mit Trockeneis ließ sich der Feststoff zu einem feinkörnigen, schüttfähigen Feststoff zerkleinern.

Das ca. 66 % MAO enthaltende Pulver war nicht pyrophor oder selbstentzündlich.

30

Al gesamt:	26,1 %
Al als TMA:	3,5 %

35

Beispiel 440 **Methylaluminoxan in Witco Parol<sup>®</sup>**

26,3 g eines feingepulverten MAO-Feststoffes (Al gesamt 39,2 %) wurden unter Argonschutzgasatmosphäre mit 7,3 g Weißöl Witco Parol<sup>®</sup> verrührt. Es wurde eine farblose wachsartige Masse erhalten.

45 Das ca. 78 % MAO enthaltende Pulver war nicht pyrophor oder selbstentzündlich und zeigte bei Kontakt mit Wasser nur gemäßigte Gasentwicklung. Auf feuchtem Filterpapier aufgebracht wurde Verkohlung ohne Selbstentzündung beobachtet.

Al gesamt:	30,1 %
Al als TMA:	3,6 %

50

55 Beispiel 5**Dispersion von Methylaluminoxan in Vaseline**

Unter Stickstoffschutzgasatmosphäre wurden in einem mit einem Rührer versehenen 500 ml Schlenk-Rohr 120 g

## EP 0 798 315 A1

toluenische MAO-Lösung (Al ges. 13,2 %, Al als TMA 3,19 %) und 78,5 g Vaseline weiß DAB 10, VARH AB (Fa. Schümann) vorgelegt. Nach Erwärmen auf 55 - 60 °C in einem Ölbad wurde das Gemisch homogen. Im Vakuum wurde das Toluol abdestilliert und in einer Tiefkühlfalle kondensiert. Das Vakuum wurde kontinuierlich auf unter 1 mbar gesteigert und die Badtemperatur bei maximal 65 °C gehalten. Nach vollständigem Entfernen des Toluol wurde eine farblose, homogene Dispersion erhalten, die ab ca. 60 °C fließfähig war.

Die Suspension war weder pyrophor noch selbstentzündlich; mit Wasser erfolgte leichte Gasentwicklung.

Al gesamt:	12,3 %
Al als TMA:	1,6 %

### Beispiel 6

Suspension von Methylaluminoxan und Metallocen in Weißöl

In einer Rührapparatur wurden unter Argonschutzgasatmosphäre 60,5 g einer toluenischen MAO-Lösung (Al-Gehalt 13,2 %, Al als TMA 3,19 %) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 2,0 g EURECEN® 5036 (Warenzeichen der Witco GmbH, Bergkamen - 1,2-Ethylen-bis-(1-indenyl)zirkoniumdichlorid) zugegeben und 30 min gerührt. Zu dieser dunkelbraunen Lösung wurden 39 g Weißöl Witco Parol® zudosiert und auf 40 °C erwärmt. Im Vakuum wurde bei bis zu 0,1 mbar das Toluol abdestilliert und in einer Tiefkühlfalle kondensiert.

Es wurden 56,6 g einer braunen, wachsartigen Katalysatormasse erhalten.

Die Suspension war weder pyrophor noch selbstentzündlich; mit Wasser erfolgte leichte Gasentwicklung.

Al gesamt:	14,11 %
Zr:	0,77 %

### Beispiel 7

Durchführung wie Beispiel 6. Vor dem Einsatz in der Polymerisation wurde die Mischung einem 24stündigen Alterungsprozeß in Toluol unterworfen.

### Beispiel 8

Durchführung wie Beispiel 6. Vor dem Einsatz in der Polymerisation wurde die Mischung einem 48stündigen Alterungsprozeß in Toluol unterworfen.

### Beispiel 9

Suspension von geträgertem MAO/Metallocen/Silica-Katalysatorsystem in Witco Parol®

Unter Argonschutzgasatmosphäre wurden in einem Rührgefäß 23 g geträgertes Katalysatorsystem (TA 02954, Forschungsprodukt der Fa. Witco GmbH; Al-Gehalt 23,9 %, Zr-Gehalt 1,1 %) mit 53,7 g Weißöl Witco Parol® verrührt. Es wurde eine dunkelbraune Suspension erhalten.

Die Suspension war weder pyrophor noch selbstentzündlich; mit Wasser erfolgte leichte Gasentwicklung.

Al gesamt:	7,17 %
Zr gesamt:	0,33 %



Beispiel 10

## Metallocen/Methylaluminoxan/Silica Suspension in Weißöl

In einer für das Arbeiten unter Argon-Schutzgasatmosphäre geeigneten Apparatur mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Feststoff-Dosierung wurden 203,5 g einer 10 %igen Methylaluminoxan-Lösung in Toluol (Al-Gehalt 5,0 %) eingebracht.

18,8 g Silica (SYLOPOL 2104<sup>®</sup>, Fa. Grace mit 5 % Wassergehalt) wurden mit 1,5 g destilliertem Wasser ca. 10 min durchgeschüttelt, in die Feststoffdosierung gefüllt und langsam zu der gerührten Methylaluminoxan-Lösung gegeben. Unter Gasentwicklung (Methangas) stieg die Temperatur hierbei auf 65 °C. Man rührte nach beendeter Zugabe, bis wieder Raumtemperatur erreicht war und gab dann 2,44 g EURECEN<sup>®</sup> 5036 (Warenzeichen der Witco GmbH, Bergkamen - 1,2-Ethylen-bis-(1-indenyl)zirkoniumdichlorid) zu. Es wurde nun 1,5 h gerührt, wobei sich der Kolbeninhalt rotbraun färbte. Dann wurden 121,2 g Weißöl Witco Parol<sup>®</sup> zugegeben, um eine ca. 25 %ige Suspension zu erzielen.

Nun wurde bei maximal 45 °C und einem Vakuum von bis zu 0,1 mbar in 6 h das Toluol vollständig abdestilliert.

Es wurde eine rotbraune, hochviskose Suspension erhalten.

Die Suspension war weder pyrophor noch selbstentzündlich; mit Wasser erfolgte leichte Gasentwicklung.

Al gesamt:	5,25 %
Zr:	0,27 %

Beispiel 11

## Metallocen/Methylaluminoxan/Silica Suspension in Weißöl

Unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden 52,4 g mit Methylaluminoxan geträgertes Silica (SYLOPOL<sup>®</sup> 2104) mit einem Aluminiumgehalt von 23,8 % vorgelegt und 3,14 g EURECEN<sup>®</sup> 5036 zugesetzt. Zu dieser Feststoffmischung wurden 111,1 g Weißöl Witco Parol<sup>®</sup> zugegeben und über einen Zeitraum von 2 h gerührt. Man erhielt eine viskose, curryfarbene 33 %ige Suspension.

Die Suspension war weder pyrophor noch selbstentzündlich; mit Wasser erfolgte leichte Gasentwicklung.

Al gesamt:	7,48 %
Zr:	0,38 %

Vergleichsbeispiele

In den Vergleichsbeispielen 12, 13 und 14 wurde eine handelsübliche MAO-Lösung, welche von der Witco GmbH, Bergkamen unter dem Warenzeichen EURECEN<sup>®</sup> Al 5100/10T vertrieben wird, eingesetzt und zusammen mit den anderen Katalysatorkomponenten direkt in den Polymerisationsreaktor dosiert. Die Konzentrationen des aktiven Katalysatormaterials ergeben sich aus den Tabellen 1 und 2.

## Polymerisationsergebnisse:

Tabelle 1

Polymerisationsergebnisse und analytische Daten zu homogenen Formulierungen				
Beispiel	Formulierung	%Al	%Zr	Produktivität [kg PE/mol Zr*h]
		in Formulierung		
1	MAO in Parol <sup>1)</sup>	13,4;	0,00	30552
2	MAO in Petroleum Jelly <sup>1)</sup>	12,0;	0,00	29880
3	MAO-Feststoff in Paraffin <sup>1)</sup>	26,1;	0,00	35256
4	MAO in Parol <sup>1)</sup>	30,1;	0,00	55584
5	MAO in Vaseline (Schümann) <sup>1)</sup>	12,3;	0,00	25704
6	MAO/Metallocen <sup>2)</sup> in Parol dargestellt und direkt polymerisiert	14,11	0,77	3456
7	MAO/Metallocen <sup>2)</sup> in Parol dargestellt und nach 24 h polymerisiert	14,11	0,77	29964
8	MAO/Metallocen <sup>2)</sup> in Parol dargestellt und nach 48 h polymerisiert	14,11	0,77	57288
12	MAO in Toluol (Vergleichsbeispiel) <sup>1)</sup>	4,84;	0,00	29328
13	MAO/Metallocen homogen in Parol dargestellt (Vergleichsbeispiel) <sup>2)</sup>			68928
(MAO: 900 g/mol; Metallocen abs. conc. $1,25 \cdot 10^{-6}$ mol Zr; Al:Zr = 1000:1); 900 ml Toluol; 30°C Innentemperatur; 4 bar Ethen; 1000 UpM; 20 min)				

1) = Bis[n-butylcyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid

2) = Ethylen-1,2-bis[indenyl]zirkoniumdichlorid

Tabelle 2

Polymerisationsergebnisse und analytische Daten zu heterogenen Formulierungen				
Beispiel	Formulierung	% Al	% Zr	Produktivität [kg PE/mol Zr*h]
9	MAO/SiO <sub>2</sub> /Metallocen in Parol suspendiert <sup>2)</sup>	7,17	0,33	4200
10	MAO/SiO <sub>2</sub> /Metallocen in Parol dargestellt <sup>2)</sup>	5,25	0,27	2228
11	MAO/SiO <sub>2</sub> /Metallocen in Parol dargestellt <sup>2)</sup>	7,48	0,38	1081
14	MAO/SiO <sub>2</sub> /Metallocen in Toluol suspendiert (Vergleichsbeispiel) <sup>2)</sup>	5,25	0,27	688
(MAO/SiO <sub>2</sub> 23,8 % Al; Metallocen abs. conc. $1,25 \cdot 10^{-6}$ mol Zr; Scavenger Tri-iso-butylaluminium (Al:Zr = 800:1); 900 ml Toluol; 40°C Innentemperatur; 4 bar Ethen; 1000 UpM; 20 min)				

1) = Bis[n-butylcyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid

2) = Ethylen-1,2-bis[indenyl]zirkoniumdichlorid

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung homogener Mischungen, bestehend im wesentlichen aus mindestens einem Metallocen, mindestens einem Co-Katalysator und Formulierungsmedien, wobei die Darstellung der Katalysatorsysteme, bestehend aus Metallocen- und Co-Katalysatorkomponente,

A) nach an sich bekannten Verfahren direkt im verwendeten Kohlenwasserstoff erfolgt oder

B) die isolierten metallocenbasierten Katalysatorkomponenten im verwendeten Kohlenwasserstoff suspendiert bzw. dispergiert oder gelöst werden oder

C) die nach bekannten Verfahren hergestellte Lösung der metallocenbasierten Katalysatorkomponente in niedrigsiedendem Lösungsmittel in erster Stufe in den erfindungsgemäß mitverwendeten Kohlenwasserstoffen eingebracht wird und in zweiter Stufe das niedrigsiedende Lösungsmittel entfernt wird, gegebenenfalls unter Mitverwendung von

D) üblichen anorganischen oder organischen Trägermaterialien, Hilfsstoffen und/oder Additiven sowie Zusatzstoffen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysatoren aluminiumorganische Verbindungen eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysatoren Aluminoxane eingesetzt werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysatoren bororganische Verbindungen eingesetzt werden.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysator Methylaluminoxan eingesetzt wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorkomponente ein oder mehrere Metallocene der allgemeinen Formel (1)



worin

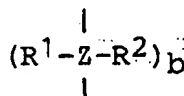
Cp = ein Cyclopentadienyl-, ein Indenyl-, ein Fluorenylrest

R, R' = gleich oder verschieden Alkyl-, Phosphin-, Amin-, Alkylether- oder Aryl-ethergruppen mit  $0 \leq a \leq 4$ ,  $0 \leq a' \leq 4$

Cp' = eine der Gruppen Cp oder

Cp' = -NR''- mit R'' = Alkyl- oder Arylrest mit  $a = 1$  und

Q = eine ein- oder mehrgliedrige Brücke



zwischen Cp und Cp' ist, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe und Z Kohlenstoff, Silizium oder Germanium bedeutet mit b = 0, 1, 2 oder 3

M = ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 6 (IUPAC Notation), insbesondere Zr, Hf ist

X = Halogen, insbesondere Cl, Br ist und

n = der Oxidationszahl von M, vermindert um 2, entspricht

mitverwendet werden.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorkomponente ein oder mehrere Metallocene aus der Gruppe [Bis(cyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(methylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(n-propylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(iso-butylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(cyclopentylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, Bis(benzylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(octadecylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(n-butylcyclopentadienyl)]titaniumdichlorid, [Bis(n-butylcyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(n-butylcyclopentadienyl)]hafniumdichlorid, [Bis(indenyl)]zirkoniumdichlorid, [Bis(indenyl)]zirkoniumdimethyl, [Bis(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, [1,2-Ethylen-bis(indenyl)]zirkoniumdichlorid, [1,2-Ethylen-bis(indenyl)]hafniumdichlorid, [1,2-Ethylen-bis-(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, [Dimethylsilyl-bis(1H-inden-1-yl)]zirkoniumdichlorid, [Dimethylsilyl-bis(1H-inden-1-yl)]hafniumdichlorid mitverwendet werden.

8. Formulierung, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 10 4295

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-5 393 851 (EWEN JOHN A ET AL) * Ansprüche; Spalte 3, Zeilen 3-18 *	1-3,5-8	C08F10/00 C08F4/642 C08F4/643
X	EP-A-0 557 718 (HOECHST AG) * Ansprüche; Seite 15, Zeilen 21-26 *	1-3,5-8	
X	EP-A-0 313 386 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) * Ansprüche; Seite 5, Zeilen 24-52 *	1-3,5-8	
X	WO-A-91 03500 (FINA RESEARCH) * Ansprüche; Seite 5, Zeilen 2-16 *	1-3,5-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25.Juli 1996	Prüfer Mergoni, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze F : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

